

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) *Publication number :* 2001-139704

(43) *Date of publication of application :* 22.05.2001

(51) *Int.Cl.*

C08J 5/18
C08K 3/08
C08L 23/08
C08L 23/10
C08L 23/16
C08L 53/02
H01F 1/113

(21) *Application number :* 11-310961

(71) *Applicant :* TODA KOGYO CORP

(22) *Date of filing :* 01.11.1999

(72) *Inventor :* YAMAMOTO KAZUMI

(30) *Priority*

Priority number : 11247742 *Priority date :* 01.09.1999 *Priority country :* JP

(54) **MAGNETIC SHEET**

(57) *Abstract:*

PROBLEM TO BE SOLVED: To industrially obtain a magnetic sheet having the content of a magnetic particle powder raised to the utmost even when a plasticizer is not used.

SOLUTION: This magnetic sheet is obtained by using 50-95 pts.wt. of one or more kinds of thermoplastic resins selected from a styrene-isoprene-styrene block copolymer, a styrene-ethylene-butylene-styrene block copolymer and an ethylene-propylene copolymer rubber and 5-50 pts.wt. of one or more kinds of flexible polyolefin resins selected from a propylene homopolymer and a propylene-ethylene copolymer as binding materials and mixing and compounding a filling material with both the binding materials so as to provide 400-1,900 pts.wt. of the filling material based on the total amount of both the binding materials in the magnetic sheet prepared by using the magnetic particle powder as the

filling material and molding the filling material into the sheetlike form using the binding materials.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-139704

(P2001-139704A)

(43)公開日 平成13年5月22日(2001.5.22)

(51)Int.Cl.⁷
C 08 J 5/18
C 08 K 3/08
C 08 L 23/08
23/10

識別記号
CEQ
CES

F I
C 08 J 5/18
C 08 K 3/08
C 08 L 23/08
23/10

テマコード(参考)
4 F 0 7 1
4 J 0 0 2
5 E 0 4 0

審査請求 未請求 請求項の数 2 OL (全 12 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号

特願平11-310961

(71)出願人 000166443

戸田工業株式会社
広島県広島市中区舟入南4丁目1番2号

(22)出願日

平成11年11月1日(1999.11.1)

(72)発明者 山本 一美

広島県大竹市明治新聞1番4戸田工業株式
会社大竹工場内

(31)優先権主張番号

特願平11-247742

(32)優先日

平成11年9月1日(1999.9.1)

(33)優先権主張国

日本 (JP)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 磁気シート

(57)【要約】

【課題】 可塑剤を使用しない場合においても、磁性粒子粉末の含有量を可及的に高めた磁気シートを工業的に得る。

【解決手段】 磁性粒子粉末を充填材料とし、該充填材料を結合材料を用いてシート状に成型してなる磁気シートにおいて、結合材料としてスチレン-イソブレンースチレンブロック共重合体、スチレン-エチレン・ブチレン-ステレンブロック共重合体及びエチレン-プロピレン共重合ゴムから選ばれた1種又は2種以上の熱可塑性樹脂50～95重量部とプロピレンホモポリマー及びプロピレン-エチレン共重合体から選ばれた1種又は2種の軟質ポリオレフィン樹脂5～50重量部とを用いるとともに、両結合材料の合計量に対して充填材料が400～1900重量部となるように前記充填材料と両結合材料とを混合配合した磁気シート。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 マグネットプランバイト型フェライト粒子粉末及び希土類磁石粒子粉末から選ばれた 1 種又は 2 種以上の磁性粒子粉末を充填材料とし、該充填材料を結合材料を用いてシート状に成型してなる磁気シートにおいて、前記結合材料としてスチレン-イソプレン-スチレンプロック共重合体、スチレン-エチレン・ブチレン-スチレンプロック共重合体及びエチレン-プロピレン共重合ゴムから選ばれた 1 種又は 2 種以上の熱可塑性樹脂 50 ～ 95 重量部とプロピレンホモポリマー及びブロピレン-エチレン共重合体から選ばれた 1 種又は 2 種の軟質ポリオレフィン樹脂 5 ～ 50 重量部とを用いるとともに、当該両結合材料の合計量に対して前記充填材料が 400 ～ 1900 重量部となるように前記充填材料と前記両結合材料とを混合配合することを特徴とする磁気シート。

【請求項 2】 マグネットプランバイト型フェライト粒子粉末及び希土類磁石粒子粉末から選ばれた 1 種又は 2 種以上の磁性粒子粉末を充填材料とし、該充填材料を結合材料を用いてシート状に成型してなる磁気シートにおいて、前記結合材料としてスチレン-イソプレン-スチレンプロック共重合体、スチレン-エチレン・ブチレン-スチレンプロック共重合体及びエチレン-プロピレン共重合ゴムから選ばれた 1 種又は 2 種以上の熱可塑性樹脂 50 ～ 95 重量部とプロピレンホモポリマー及びブロピレン-エチレン共重合体から選ばれた 1 種又は 2 種の軟質ポリオレフィン樹脂 5 ～ 50 重量部と当該両結合材料の合計量が 100 重量部に対して 5 ～ 30 重量部のエチレン-プロピレン-ジエン共重合ゴム及びエチレン-ブテン共重合体から選ばれた 1 種又は 2 種の改質樹脂を用いるとともに、前記熱可塑性樹脂、前記軟質ポリオレフィン樹脂及び前記改質樹脂からなる全結合材料 100 重量部に対して前記充填材料が 400 ～ 1900 重量部となるように前記充填材料と前記全結合材料とを混合配合することを特徴とする磁気シート。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、優れた柔軟性及び機械的強度と優れた貯蔵安定性及び製品安定性とを有するとともに、可塑剤や滑剤の使用量が可及的に少ないにもかかわらず、磁性粒子粉末の含有量を可及的に高めた磁気シートに関するものである。

【0002】

【従来の技術】 磁気シートは、充填材料である磁性粒子粉末を結合材料を用いて厚み 0.1 ～ 1.0 mm のシート状に成型した後、着磁することによって得られ、標識・表示用マーク、自動車の初心者マーク、文房具・事務用シート等各種の装着・貼付シートや冷蔵庫のドアパッキング等開閉ドア用密閉材料など種々の用途に広く使用されている。

【0003】 これら用途に使用される磁気シートは、被装着物や被貼付物に対して装着・貼付して使用した場合に所定位置からのずれや脱落がなく、また、開閉ドアの密閉材料として使用した場合、ドアを本体に強固に密着できることが必要であり、そのためには、磁性粒子粉末の充填性をできるだけ高めて含有量を増し、磁気シートの表面磁束密度を大きくすることが強く要求されている。

【0004】 次に、被装着物や被貼付物の表面は、平面的な物ばかりでなく、凹凸面、一部傾斜面、複雑形状面等多様であり、これら多様な面にできるだけ密着追従して装着・貼付できるとともに、容易に装着・貼付や取りはずしができるためには、磁気シートが柔軟性を有していることが強く要求されている。

【0005】 そして、磁気シートは、装着・貼付や取りはずしを繰り返して長期に亘って使用しても、一部欠損や破れが生じない、所謂、機械的強度が優れていることが強く要求されている。

【0006】 次に、特開平 11-49904 号公報の「防音材として、……ゴム成分に高比重の充填剤を添加したシートが提案されている。……このような防音材は、製造した後集合住宅や一戸建て住宅に施工されるまでは工場や建築現場で積み重ねられた状態で保管されるが、上記シートはゴム成分を含有するため、特に夏季の高温高湿条件下で積み重ねられた場合には、シート同士がブロッキングするという問題点があった。」なる記載、特開平 11-90991 号公報の「上記折板屋根に使用される制振シートとして、……エラストマー及び無機粉体からなる制振複合材が提案されている。しかしながら、このような制振複合材を製造する際に捲重体として巻き取った場合、制振複合材自体が粘着性を有するため巻出しが困難になってしまった。特に夏場等の高温環境下においてこの傾向が著しくなり、制振複合材同士が合着して巻出すことができなくなるという問題があつた。」なる記載の通り、磁気シートは、数枚を重ねて保存又は貯蔵した場合、樹脂中にゴム成分を有していることによって磁気シート面が相互にくっつく現象、所謂ブロッキングが生起しやすいため、保存又は貯蔵中にブロッキングを起こさない、所謂、貯蔵安定性が優れていることが強く要求されている。

【0007】 更に、磁気シートを被装着物や被貼付物に装着・貼付したまま長期に亘り放置しておくと、磁気シートに含有されている可塑剤がブリードして磁気シートの粘着性が増し、被装着物や被貼付物の表面から磁気シートを取りはずした時に磁気シートの裏面部分が被装着物や被貼付物の表面に粘着して被装着物や被貼付物が汚染される現象、所謂、フォギング (foggging) が生起しやすいため、装着・貼付したまま放置した場合にも汚染が抑制できる、所謂、製品安定性が優れていることが強く要求されている。

【0008】従来、磁性粒子粉末の充填性を高めた柔軟性を有する磁気シートとして、塩素化ポリエチレン、塩化ビニル、クロロスルホン化ポリエチレン等に代表される塩素系樹脂を結合材料として用い、該結合材料の合計量が100重量部に対し、可塑剤1～120重量部や滑剤1～30重量部を混合配合した磁気シートが広く使用されている。

【0009】また、前出特開平11-90991号公報には、結合材料としてスチレン-イソプレンブロック共重合体とエチレン-酢酸ビニル共重合体とを用いた磁気シートが開示されている。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】優れた柔軟性及び機械強度と優れた貯蔵安定性及び製品安定性を有するとともに、磁性粒子粉末の含有量を可及的に高めた磁気シートは、現在最も要求されているところであるが、このような特性を有する磁気シートは未だ得られていない。

【0011】即ち、前述の結合材料として塩素系樹脂を用いる磁気シートは、磁性粒子粉末の含有量を十分高めるとともに柔軟性を付与するために、塑性や加工性を付与する所謂、可塑剤の添加、配合を必須とし、その結果、添加、配合した可塑剤が時間の経過とともにブリードするため製品安定性が悪いものであり、また、貯蔵安定性も低下する。

【0012】また、塩素系樹脂の流動性を高めるために滑剤を添加、配合した場合には、充填性及び機械的強度を高めるとともに製品安定性もよいが、柔軟性が極端に悪化するという問題がある。

【0013】そして、周知の通り、塩素系樹脂は、加工中に塩素ガス等の有害ガスが発生することがあり、作業環境性が悪いものであり、また、廃棄にあたって焼却処分するとダイオキシン等の有害物が生成するため、環境性が悪いという問題がある。

【0014】前出特開平11-90991号公報に記載の磁性シートは、後出比較例に示す通り、磁性粒子粉末の含有量を高めると貯蔵安定性や製品安定性が悪くなる。

【0015】そこで、本発明は、可塑剤や滑剤の使用量を可及的に少なくした場合、殊に可塑剤を使用しない場合においても、磁性粒子粉末の含有量を可及的に高めた磁気シートを得ることを技術的課題とする。

【0016】

【課題を解決する為の手段】前記技術的課題は次の通りの本発明によって達成できる。

【0017】即ち、本発明は、マグネットプランバイト型フェライト粒子粉末及び希土類磁石粒子粉末から選ばれた1種又は2種以上の磁性粒子粉末を充填材料とし、該充填材料を結合材料を用いてシート状に成形してなる磁気シートにおいて、前記結合材料としてスチレン-イソプレン-スチレンブロック共重合体、スチレン-エチレン-・ブチレン-スチレンブロック共重合体及びエチレン-プロピレン共重合ゴムから選ばれた1種又は2種以上の熟可塑性樹脂50～95重量部とプロピレンホモポリマー及びプロピレン-エチレン共重合体から選ばれた1種又は2種の軟質ポリオレフィン樹脂5～50重量部とを用いるとともに、当該両結合材料の合計量に対して前記充填材料がと400～1900重量部となるように前記充填材料と前記両結合材料とを混合配合することを特徴とする磁気シートである。

【0018】また、本発明は、マグネットプランバイト型フェライト粒子粉末及び希土類磁石粒子粉末から選ばれた1種又は2種以上の磁性粒子粉末を充填材料とし、該充填材料を結合材料を用いてシート状に成形してなる磁気シートにおいて、前記結合材料としてスチレン-イソプレン-スチレンブロック共重合体、スチレン-エチレン-・ブチレン-スチレンブロック共重合体及びエチレン-プロピレン共重合ゴムから選ばれた1種又は2種以上の熟可塑性樹脂50～95重量部とプロピレンホモポリマー及びプロピレン-エチレン共重合体から選ばれた1種又は2種の軟質ポリオレフィン樹脂5～50重量部と当該両結合材料の合計量が100重量部に対して5～30重量部のエチレン-プロピレン-ジエン共重合ゴム及びエチレン-ブテン共重合体から選ばれた1種又は2種の改質樹脂を用いるとともに、前記熟可塑性樹脂、前記軟質ポリオレフィン樹脂及び前記改質樹脂からなる全結合材料100重量部に対して前記充填材料が400～1900重量部となるように前記充填材料と前記全結合材料とを混合配合することを特徴とする磁気シートである。

【0019】本発明の構成をより詳しく説明すれば、次の通りである。

【0020】先ず、本発明に係る磁気シートについて述べる。

【0021】本発明に係る磁気シートは、充填材料である磁性粒子粉末をスチレン-イソプレン-スチレンブロック共重合体、スチレン-エチレン-・ブチレン-スチレンブロック共重合体及びエチレン-プロピレン共重合ゴムから選ばれた1種又は2種以上の熟可塑性樹脂とプロピレンホモポリマー及びプロピレン-エチレン共重合体から選ばれた1種又は2種の軟質ポリオレフィン樹脂と必要により、エチレン-プロピレン-ジエン共重合ゴム及びエチレン-ブテン共重合体から選ばれた1種又は2種の改質樹脂とからなる結合材料を用いてシート状に成形したものである。

【0022】本発明における熟可塑性樹脂であるスチレン-イソプレン-スチレンブロック共重合体は、ブロック共重合体のスチレンブロックとしては、アニオン重合可能な芳香族ビニルモノマー、例えばスチレン、1-ビニルナフタレン、2-ビニルナフタレン、3-メチルスチレン、4-プロピルスチレン、4-シクロヘキシルス

チレン、4-ドデシルスチレン、2-エチル-4-ベンジルスチレン、4-フェニルブチルスチレン等がある。このうちスチレンが特に好ましい。

【0023】ブロック共重合体のゴム成分を構成するイソブレンブロックとしてはイソブレンまたはイソブレン-ブタジエンが適している。ゴム成分はスチレン-イソブレン-スチレンブロック共重合体に対して40～90重量%が好ましく、より好ましくは50～90重量%である。イソブレンの場合、磁性シートの引張強度を考慮すれば、ビニル結合含有量を40%以上が望ましい。イソブレン-ブタジエンの場合、磁性シートの柔軟性を考慮すれば、イソブレンの割合がスチレン-イソブレン-スチレンブロック共重合体に対し、40%以上が好ましく、より好ましくは50～80重量%が好ましい。イソブレンブロック内の共重合体の形態としてはランダム、ブロック、テーパードのいずれでもよい。

【0024】得られるスチレン-イソブレン-スチレンブロック共重合体の密度は0.92～0.95g/ccであって、数平均分子量は30000～300000の範囲である。密度が0.92g/cc未満の場合、又は分子量が30000未満の場合には、ブロック共重合体自体の破断時の強度、伸度等の機械的性質が低下し好ましくない。また、密度が0.95g/ccを超える場合又は分子量が30000を超える場合には、加工性が悪くなるため好ましくない。より好ましくは、密度が0.93～0.94g/ccであって、数平均分子量が80000～250000の範囲である。

【0025】スチレン-イソブレン-スチレンブロック共重合体のブロック形態は、A(BA)_n、(AB)_nで示される。ここでAはスチレンブロック、Bはイソブレンブロックを示し、nは1以上の整数である。このうち、A(BA)_nの形態が好ましい。上記スチレン-イソブレン-スチレンブロック共重合体としては市販品を使用すればよく、ハイブラVS-1（商品名、株式会社クラレ（製））などがある。

【0026】本発明における熱可塑性樹脂であるスチレン-エチレン・ブチレン-スチレンブロック共重合体は、n-ヘキサンやシクロヘキサン等の炭化水素溶媒中でスチレンとジエンとをアルキルリチウム触媒を用いてアニオン重合させることにより生成したスチレン-ブタジエン-スチレンブロック共重合体を炭化水素溶剤中で水素添加することにより得られる。ゴム成分であるエチレン・ブチレンブロック含有量は63～87重量%が好ましく、より好ましくは70～87重量%である。磁性シートの柔軟性を考慮すると、スチレンとエチレン・ブチレンとの比が13:87～37:63であることが好ましく、より好ましくは、13:87～30:70である。密度は0.90～0.91g/ccであることが好ましい。

【0027】上記スチレン-エチレン・ブチレン-スチ

レンブロック共重合体としては市販品を使用すればよく、クレイトンG1657（商品名、シェル化学株式会社（製））などがある。

【0028】本発明における熱可塑性樹脂であるエチレン・プロピレン共重合ゴムは、ハードセグメントであるポリプロピレン又はポリエチレン等のポリオレフィンにソフトセグメントであるエチレン・プロピレンゴムをブレンドする方法、ハードセグメントであるポリプロピレンまたはポリエチレンとソフトセグメントであるエチレン・プロピレンゴムとを重合する方法（インプラント）又はハードセグメントであるポリプロピレンまたはポリエチレンとソフトセグメントであるエチレン・プロピレンゴムとを混合すると同時にソフトセグメントを高速で加硫処理する方法（動的加硫）して得られる。ゴム成分であるエチレン・プロピレンを20重量%以上含有しており、比重が0.86～0.88の範囲であることが好ましい。ゴム成分であるエチレン・プロピレンゴム含有量が20重量%未満の場合には、磁性粒子粉末の充填性を高めることはできるが、柔軟性が低下する。上記磁性粒子粉末の充填性、磁性シートの柔軟性を考慮すると、エチレン・プロピレンゴムの含有量は32～52重量%が好ましく、より好ましくは32～49重量%であつて、比重は0.87～0.88が好ましい。

【0029】上記エチレン-プロピレン共重合ゴムとしては、市販品を使用すればよく、EPT3070（商品名、三井化学工業株式会社（製））などがある。

【0030】本発明における熱可塑性樹脂は、単独であっても、2種以上を組み合わせたものであってもよいが、柔軟性を考慮すれば、スチレン-エチレン・ブチレン-スチレンブロック共重合体が好ましい。スチレン-エチレン・ブチレン-スチレンブロック共重合体とスチレン-イソブレン-スチレンブロック共重合体の2種を組み合わせた場合の配合割合は、重量比で1:1～2:1の範囲が好ましい。得られた磁気シートの柔軟性を考慮すれば、スチレン-エチレン・ブチレン-スチレンブロック共重合体が好ましい。

【0031】本発明における熱可塑性樹脂の配合割合は、熱可塑性樹脂と軟質ポリオレフィン樹脂との両結合材料（以下、両結合材料とする。）100重量部に対し50～95重量部である。50重量部未満の場合には、十分な柔軟性を有する磁性シートを得ることが困難になるとともに、製品安定性や貯蔵安定性も低下する。95重量部を超える場合には、磁性粒子粉末の充填性を十分高めた磁性シートを得ることが困難となる。磁性粒子粉末の充填性及び磁性シートの柔軟性を考慮すると、好ましくは55～90重量部、より好ましくは60～85重量部である。

【0032】本発明における軟質ポリオレフィンは、ASTM D1238に記載の230℃におけるメルトフローレートが通常1～40g/10分であり、密度は

0. 87~0. 89 g/cc が好ましく、軟化点は 40 ~112°C が好ましい。

【0033】本発明における軟質ポリオレフィンであるプロピレンホモポリマーは、ASTM D1238 に記載の 230°C におけるメルトフローレートが 1~40 g /10 分、好ましくは 2~20 g /10 分、より好ましくは 10~20 g /10 分であって、ASTM D1238 における曲げ弾性率が 30~300 MPa、好ましくは 30~150 MPa である。

【0034】更に、密度は、0. 87~0. 89 g/cc が好ましい。軟化点は 40~112°C が好ましく、40~100°C がより好ましい。

【0035】上記プロピレンホモポリマーとしては、市販品を使用すればよく、FPOW101 (商品名、ハンツマン化学株式会社 (製)) などがある。

【0036】本発明における軟質ポリオレフィンであるプロピレン-エチレン共重合体は、ASTM D1238 に記載の 230°C におけるメルトフローレートが 1~40 g /10 分、好ましくは 2~20 g /10 分、より好ましくは 10~20 g /10 分であって、更に、ASTM D1238 における曲げ弾性率が 30~300 MPa、好ましくは 30~150 MPa である。

【0037】更に、密度は、0. 87~0. 89 g/cc が好ましい。軟化点は 40~112°C が好ましく、40~100°C がより好ましい。

【0038】上記プロピレン-エチレン共重合体としては市販品を使用すればよく、FPOW201 (商品名、ハンツマン化学株式会社 (製)) などがある。

【0039】本発明における軟質ポリオレフィンは、単独であっても 2 種を組み合わせたものであってもよいが、磁気シートの柔軟性及び機械的強度を考慮するとプロピレン-エチレン共重合体が好ましい。

【0040】本発明における軟質ポリレオフィン樹脂の配合割合は、熟可塑性樹脂と軟質ポリオレフィン樹脂との両結合材料 100 重量部に対し、5~50 重量部である。5 重量部未満の場合には、磁性粒子粉末の充填性が低下し、含有量が十分でなくなるため、表面磁束密度が十分でなく、また、引張強度が 2. 0 未満となる。50 重量部を超える場合には、折り曲げ特性が低下し柔軟性が悪化する。磁性粒子粉末の充填性及び磁気シートの柔軟性を考慮すると、好ましくは 10~45 重量部、より好ましくは 15~40 重量部である。

【0041】本発明における改質樹脂であるエチレン-プロピレン-ジエン共重合ゴムは、プロピレン含有量が 20~30 重量% であることが好ましく、より好ましくは 25~28 重量% である。ASTM D1238 に記載の 230°C におけるメルトフローレートが 0. 1 g /10 分以上、1 g /10 分未満であり、好ましくは 0. 2~0. 8 g /10 分である。更に、100°C におけるムーニー粘度が 10~90 が好ましく、より好ましくは

70~88 である。

【0042】上記エチレン-プロピレン-ジエン共重合ゴムは、市販品を使用すればよく、EP57P (商品名、JSR 株式会社 (製)) などがある。

【0043】本発明における改質樹脂であるエチレン-ブテン共重合体は、結晶質と非晶質があるが非晶質のエチレン-ブテンランダム共重合体が好ましい。ブテン含有量は 18~35 重量% であることが好ましく、より好ましくは 20~32 重量% である。更に、JIS K7206 に記載のビカット軟化点が 30~60°C であることが好ましく、より好ましくは 40~60°C である。

【0044】上記エチレン-ブテン共重合体は、市販品を使用すればよく、EBM2011P (商品名、JSR 株式会社 (製)) などがある。

【0045】本発明における改質樹脂の量は、前記熟可塑性樹脂と前記軟質ポリオレフィン樹脂の合計量が 100 重量部に対して、5~30 重量部、好ましくは 7~20 重量部である。

【0046】5 重量部未満の場合は、より十分な貯蔵安定性を有する磁気シートを得ることが困難となる。30 重量部を超える場合には、磁性粒子粉末の充填性を十分高めた磁気シートを得ることが困難となる。

【0047】本発明における磁性粒子粉末は、磁気シート (板厚 1 mm) にした時に、表面磁束密度が 200 G ウス以上となるマグネットプランバイト型フェライト粒子粉末や希土類磁石粉末である。

【0048】マグネットプランバイト型フェライト粒子粉末は、式 $A_O \cdot n Fe_2O_3$ (但し、A は Ba、Sr 又は Ba-Sr、n = 5. 0~6. 5) で表されるバリウムフェライト粒子粉末、ストロンチウムフェライト粒子粉末、バリウム-ストロンチウムフェライト粒子粉末及びこれらフェライト粒子粉末に 0. 1~7. 0 mol % の Ti、Mn、Al、La、Zn、Bi 及び Co から選ばれた 1 種又は 2 種以上の元素を含む粒子粉末であり、平均粒子径 0. 1~20. 0 μm 、好ましくは 1. 0~5. 0 μm 、より好ましくは 1. 0~2. 0 μm の粒子である。更に、好ましくは BET 比表面積が 1~10 m^2/g 、より好ましくは 1~5 m^2/g 、更に好ましくは 1~2 m^2/g であって、保磁力 IHc が 1500~7000 Oe、好ましくは 1500~4000 Oe、より好ましくは 1500~2000 Oe であって、残留磁化が 20~60 emu/g、好ましくは 30~50 emu/g、より好ましくは 30~40 emu/g である。

【0049】上記マグネットプランバイト型フェライト粒子粉末としては市販品を使用すればよく、GP-300 (商品名、戸田工業株式会社 (製))、HM410 (商品名、フージャーマグネティクス株式会社 (製)) などがある。

【0050】希土類磁石粉末は、R-T-B で表される粒子粉末 (R は Sc、Y、La、Ce、Pr、Nd、P

m、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb及びLuから選ばれた1種又は2種以上の元素、TはFe、Co、Ni、Ga及びTiから選ばれた1種又は2種以上の元素)及びR-T-Nで表される粒子粉末であって、好ましくはこれら粒子粉末のRがNd、またはNdの1部が他の希土類元素で置換された粒子粉末、TがFe又はFeの1部がCo、Ga及びTiの1種又は2種以上で置換された粒子粉末であって、平均粒子径1~100μm、好ましくは1~80μm、より好ましくは3~50μmの粒子である。更に、BET比表面積が0.5~2m²/g、好ましくは0.7~1.8m²/gであって、保磁力IHcが3000~9000Oe、好ましくは4000~9000Oeであつて、残留磁化が80~400emu/g、好ましくは100~400emu/gである。

【0051】上記希土類磁石粉末としては、市販品を使用すればよく、MQP-B(商品名、マグネクウエンチ株式会社(製))などがある。

【0052】本発明における磁性粒子粉末は、両結合材料又は熟可塑性樹脂、軟質ポリオレフィン樹脂及び改質樹脂からなる全結合材料(以下、全結合材料とする。)が100重量部に対し、結合材料の合計量に対し、400~1900重量部、好ましくは600~1800重量部である。400重量部未満の場合は、磁気シートにした時充分な表面磁束密度が得られず、磁力が低い。1900重量部を超える場合は、磁気シートにした時樹脂の含有量が少ないため、充分な柔軟性が得られない。

【0053】本発明に係る磁気シートの厚みは0.1~10mmである。

【0054】本発明に係る磁気シートは、表面磁束密度が200~800ガウスであることが好ましく、より好ましくは300~800ガウスである。200ガウス未満の場合は、磁気シートの磁力が低いため、装着・貼付したときにわずかな振動、接触などにより簡単にずれたり、脱落する。磁気シートの表面磁束密度の上限は、800ガウスで十分であり、必要以上に着磁する意味がない。800ガウスを超えると吸着力が高すぎるため、例えれば貼り場所の位置変更がしにくく、磁気シートを重ねて貯蔵した場合、使用時に容易に剥離しにくい等の問題が生起する。

【0055】本発明に係る磁気シートは、曲げ特性が4.5cm以下、好ましくは4.0cm以下であり柔軟性が優れたものである。その下限値は、1.0cmである。

【0056】本発明に係る磁気シートは、引張強度が2MPa以上、好ましくは2.5MPa以上であり、機械的強度が強いものである。その上限値は4.0である。

【0057】本発明に係る磁気シートは、塩素系樹脂において、通常使用されるフタル酸ジ-2-エチルヘキシル、エポキシ化アマニ油、ブチルステアレート等の可塑

剤が結合材料100重量部に対して0.5重量部以下であるにもかかわらず、磁性粒子粉末の含有量を可及的に高めることができるとともに柔軟性をも有している。

【0058】本発明に係る磁気シートは、滑剤を全く使用しない場合にも磁性粒子粉末の含有量を可及的に高めることができ機械的強度を高めることができるが、製造工程における流動性を考慮すると両結合材料又は全結合材料が100重量部に対し、1重量部未満配合してもよい。

【0059】本発明に係る磁気シートは、必要により、各種カップリング剤やシリカ粉末等の磁気シートの諸特性を改善するために通常配合される他の添加剤を配合してもよい。

【0060】上記カップリング剤は周知の通り、両結合剤又は全結合材料が100重量部に対し、0.1~10重量部配合することができ、磁性粒子粉末の粒子表面のぬれを良くして充填性を改良し、磁性粒子粉末の含有量を高めることができる。

【0061】上記シリカ粉末は、周知の通り、両結合材料又は全結合材料が100重量部に対して0.1~5重量部配合することができ、結合材料と磁性粒子粉末との連続混練工程において、ペレット状結合材料の混練機への供給に際して連続的に定量供給することが可能となり、工業的に有利である。また、得られた磁気シートの貯蔵安定性及び製品安定性を向上させる効果をも有している。

【0062】次に、本発明に係る磁気シートの製造法について述べる。本発明に係る磁気シートは、常法により、熟可塑性樹脂と軟質ポリオレフィン樹脂と必要により改質樹脂とを予備混練してペレット化とし、次いで、該ペレットと磁性粒子粉末と必要により添加剤とを連続混練機に供給して連続混練し、次いで、シート状に成型した後、着磁することにより製造する。

【0063】

【発明の実施の形態】本発明の代表的な実施の形態は、次の通りである。

【0064】尚、以下の実施の形態及び後出実施例並びに比較例における磁性粒子粉末の平均粒子径はレーザー回折式粒度分布計(株式会社堀場製作所(製))で測定した値で示し、磁気特性は振動試料型磁力計VSM-3S-15(東英工業株式会社(製))で測定した値で示した。

【0065】磁性シートの磁気特性は、ホットプレスにより得られたシートを50mm×50mm×(1±0.1)mmに切り出し、多極着磁器(極ピッチ3mm)HD100(電子磁気工業株式会社(製))を用いて多極着磁した磁気シートをガウスマーターHGM8300M(ADS株式会社(製))で測定した表面磁力の値で示した。

【0066】磁性シートの機械的強度は、JIS K

6301-1975の「可硫ゴム物理試験方法」における「3. 2試験片」の記載に従って製造したダンベル状2号形（平行部分の幅10mm、平行部分の長さ20mm、平行部分の厚さ3mm以下、標線距離20mm）を試験片とし、該試験片を引張試験機である精密万能試験機AG-1000B（株式会社島津製作所（製））を用いて引張り速さ50mm/分で引っ張ったときの切断に至る最大応力（引張り強さ）（MPa）で示した。

【0067】磁性シートの柔軟性は、株式会社合成樹脂工業新聞社発行「ポンデットマグネット」（1990年）第121頁に記載されている折曲げ特性、即ち、幅1cmで各種長さの試片を作成し、その試片の両先端を合わせる様に折曲げ、クラック、破断片が認められない最小の試片長で示した。

【0068】磁性シートの充填性の可否は、140℃に温度調整したロールで20分間混練したロール混練物を140±5℃でプレス成型して得られた板厚1mmのシートの凹凸や穴開きの有無を目視観察することによって行った。

【0069】磁気シートのフォギング（fogging）はプレパラートガラス板（76mm×26mm）の上にシート試験片（10mm×50mm）を密着して設置したものを60℃の雰囲気下に12時間放置した後、常温に取り出し、シート試験片を取り除いた後のプレパラートガラス板の表面の汚染状態を目視観察し、汚染の有無で判断した。汚染がなかった場合を○印、汚染があった場合を×印で示した。

【0070】貯蔵安定性はシート（50mm×50mm×1mm）3枚を重ねて0.1kg/cm²の荷重を載加しながら、空気中60℃の雰囲気下に設置し、48時間経過後、室温に取り出し、真中の試験片を剥離し、剥離状態を目視観察した。容易に剥離し、実用上良好な場合を○印、剥離はするが部分的にブロッキングしている場合を○印、剥離はするがシートが破れる又は剥離不能の場合を×印で示した。

【0071】熱可塑性樹脂A（スチレン-エチレン・ブチレン-スチレンブロック共重合体）クレイトンG1657（商品名、シェル化学株式会社（製））6.8重量部と軟質ポリオレフィン樹脂F（プロピレン-エチレン共重合体）WL205（商品名、ハンツマン化学株式会社（製））3.2重量部とからなる結合材料に対し、磁性粒子粉末C、HM410（商品名、フージャーマグネットックス株式会社（製））1.000重量部を添加、配合し、該配合物を試験ロールを用いて温度160℃で20分間加熱溶融混練した。得られた混練物を140±5℃で加圧プレス成型することによりシート厚さ1mmの磁性シートを作成した。この磁性シートは、表面磁束密度が300ガウスであって、引張強度が3.0MPa、曲

げ特性が2.0cm以下であった。そして、目視観察の結果、シートの凹凸や穴が認められずガラス板の表面には汚染が全く認められないことから、充填性及び製品安定性のいずれも○印であり、優れていることが分かった。また、シートが容易に剥離し、ブロッキングも認めらなかつたことから貯蔵安定性が○印であつて優れたものであることが分かった。

【0072】

【作用】本発明において最も重要な点は、スチレン-イソブレン-スチレンブロック共重合体、スチレン-エチレン・ブチレン-スチレンブロック共重合体及びエチレン-プロピレン共重合ゴムから選ばれた1種又は2種以上の熱可塑性樹脂5.0～9.5重量部とプロピレンホモポリマー及びプロピレン-エチレン共重合体から選ばれた1種又は2種の軟質ポリオレフィン樹脂5～5.0重量部とを用いるとともに、当該両結合材料の合計量に対して磁性粒子粉末が4.00～1.900重量部となるように磁性粒子粉末と両結合材料とを混合配合した場合には、可塑剤や滑剤の使用量を可及的に少なくした場合、殊に、可塑剤を使用しない場合においても、柔軟性や機械的強度などを維持しながら磁性粒子粉末の含有量を可及的に高めることができるという事実である。

【0073】磁性粒子粉末の含有量を可及的に高めることができた理由について、本発明者は、後出比較例に示す通り、特定種類の熱可塑性樹脂と特定種類の軟質ポリオレフィン樹脂とからなる結合材料であつて、その配合割合が特定範囲外である場合、特定種類の熱可塑性樹脂と特定種類以外の軟質ポリオレフィン樹脂とからなる結合材料を用いた場合、特定種類以外の熱可塑性樹脂と特定種類の軟質ポリオレフィン樹脂を用いた場合は、柔軟性や機械的強度などを維持しながら磁性粒子粉末の含有量を可及的に高めることができないことから、特定種類の熱可塑性樹脂と特定種類の軟質ポリオレフィン樹脂とを特定割合で配合したことによるものと考えている。

【0074】

【実施例】次に、実施例並びに比較例を挙げる。

実施例1～19、比較例1～21

結合材料の種類及び量、磁性粒子粉末の種類及び量、可塑剤及び滑剤の種類及び量並びに添加剤の種類及び量を種々変化させた以外は、前記発明の実施の形態と同様にして磁気シートを製造した。使用した結合材料の種類と製品名及び諸条件を表1に、磁性粒子粉末、可塑剤、滑剤及び添加剤の種類、製品名及び諸特性を表2に示すとともに、主要製造条件を表3に、磁気シートの諸特性を表4に示す。

【0075】

【表1】

樹脂の種類		製品名及び特性等
熱可塑性樹脂A	エチレン-エチレン-ブチレン-オクタノン共重合体	クライトンC1657(商品名 シェル化学会社(製)) (ゴム成分87重量%、エチレン:エチレン・ブチレン=13:87、直鎖構造、密度0.91g/cc)
熱可塑性樹脂B	エチレン-アクリル酸-オクタノン共重合体	ハイドロVS-1(商品名 株式会社クラレ(製)) (ゴム成分70重量%、ラジカル構造、密度0.94g/cc)
熱可塑性樹脂C	エチレン-ブチレン共重合ゴム	EPT3070(三井化学工業株式会社(製)) (ゴム成分45重量%、比重0.86、直鎖構造、密度0.88g/cc)
熱可塑性樹脂D	シジオオクタノン-2-ブチレン-タジエン	RR810(商品名 JSR株式会社(製)) (密度0.9g/cc)
熱可塑性樹脂E	ポリエーテル-ポリエチレン共重合体	パンデックT-5102A(商品名 大日本インキ株式会社(製)) (密度1.18g/cc)
ポリオレフィン樹脂F	ポリブチレン-エチレン共重合体	PPO W201(商品名 ハツマン化学株式会社(製)) (分子量21000、密度0.87g/cc、軟化点40°C)
ポリオレフィン樹脂G	ブタノン-ブチル-オキソリマー	PPO W101(商品名 ハツマン化学株式会社(製)) (分子量22000、メトフローレート16g/10分、曲げ弾性率37MPa、密度0.87g/cc、軟化点48°C)
ポリオレフィン樹脂H	低密度ポリエチレン	LUMITAC 53-1(商品名 東ソー株式会社(製)) (密度0.905g/cc、軟化点62°C)
ポリオレフィン樹脂I	低密度ポリブチレン	PL8013(商品名 住友-アレン株式会社(製)) (密度0.9g/cc)
改質樹脂J	エチレン-ブチレン共重合体	EBM2011P(商品名 JSR株式会社(製)) (ブチレン含有率20重量%、ビカット軟化点60°C、密度0.88g/cc)
改質樹脂K	エチレン-ブチレン-シエン共重合ゴム	EP57P(商品名 JSR株式会社(製)) (ブチレン含有率26重量%、ムニーニ粘度88、メトフローレート0.4g/10分、密度0.87g/cc)
塩素系樹脂L	クロロスルファン化ポリエチレン	ハイドロン45(商品名 テクノポン株式会社(製)) (塩素含有量25%、密度1.1g/cc)
塩素系樹脂M	塩素化ポリエチレン	エラスレノ301A(商品名 日東电工株式会社(製)) (塩素含有量30%、密度1.1g/cc)
合成ゴムN	ポリイソブチレン	ビスタネックス140(商品名 エクリン株式会社(製))
ポリオレフィン樹脂O	酢酸ビニル共重合体	ウルトラセン760(商品名 東ソー株式会社(製))

【0076】

【表2】

磁性粒子粉末、可塑剤、滑剤及び添加剤		
種類	製品名及び特性	
磁性粒子粉末 a	バリウムフェライト 粒子粉末	GP 300 (戸田工業株式会社(製)) (組成: BaO · 6Fe ₂ O ₃ 、平均粒子径: 1.9 μm、BET比表面積 1.5m ² /g、保磁力IHc19000e、残留磁化40emu/g)
磁性粒子粉末 b	希土類磁石粉末	MQP-B (マグネクション株式会社(製)) (組成: Nd ₂ Fe ₁₄ B、平均粒子径: 50 μm、BET比表面積 0.5m ² /g、保磁力IHc77000e、残留磁化350emu/g)
磁性粒子粉末 c	ストロマリウムフェライト 粒子粉末	HM410 (フジヤマグネックス株式会社(製)) (組成: SrO · 6Fe ₂ O ₃ 、平均粒子径: 2.0 μm、BET比表面積 1.1m ² /g、保磁力IHc18000e、残留磁化30emu/g)
可塑剤(1)	フタル酸ジ-2-エチルヘキシル	DOP (商品名 大八化学工業株式会社(製))
滑剤①	ステアリン酸	試葉1級 (片山化学株式会社(製))
添加剤 I	チタンカッブ リング剤	KR-TTS (商品名 味の素株式会社(製))

【0077】

【表3】

	磁性シートの製造													
	熱可塑性樹脂		ポリオレフィン樹脂		その他の樹脂		磁性粒子粉末		可塑剤		滑剤		添加剤	
	種類	量 (重量 部)	種類	量 (重量 部)	種類	量 (重量 部)	種類	量 (重量 部)	種類	量 (重量 部)	種類	量 (重量 部)	種類	量 (重量 部)
実施例 1	A	80	F	20	-	-	a	950	-	-	-	-	-	-
実施例 2	B	50	G	50	-	-	a	1100	-	-	-	-	-	-
実施例 3	B	80	F	20	-	-	a	1100	-	-	-	-	-	-
実施例 4	C	50	G	50	-	-	a	1100	-	-	-	-	-	-
実施例 5	C	80	F	20	-	-	a	1100	-	-	-	-	-	-
実施例 6	A	30	G	40	-	-	a	1100	-	-	-	-	-	-
実施例 7	B	30	G	40	-	-	a	1100	-	-	-	-	-	-
実施例 8	B	60	F	20	-	-	a	1100	-	-	-	-	-	-
実施例 9	A	50	F	50	-	-	b	400	-	-	-	-	-	-
実施例10	C	70	F	30	-	-	b	850	-	-	-	-	-	-
実施例11	A	70	G	30	J	10	a	1700	-	-	-	-	-	-
実施例12	A	80	F	10	J	10	a	1100	-	-	-	-	-	-
実施例13	C	50	F	25	K	25	a	1100	-	-	-	-	-	-
実施例14	B	30	F	25	K	15	a	1100	-	-	-	-	-	-
実施例15	A	50	F	25	-	-	a	800	-	-	-	-	-	-
実施例16	B	50	F	50	-	-	b	850	-	-	-	-	-	-
実施例17	C	50	F	50	-	-	b	850	-	-	-	-	-	-
実施例18	A	75	G	25	-	-	a	950	-	-	-	-	-	-
実施例19	A	75	F	25	-	-	a	950	-	-	-	-	-	-
比較例 1	A	40	G	60	-	-	a	1100	-	-	-	-	-	-
比較例 2	A	40	F	60	-	-	a	1100	-	-	-	-	-	-
比較例 3	B	40	G	60	-	-	a	1100	-	-	-	-	-	-
比較例 4	B	40	F	60	-	-	a	1100	-	-	-	-	-	-
比較例 5	C	40	G	60	-	-	a	1100	-	-	-	-	-	-
比較例 6	C	40	F	60	-	-	a	1100	-	-	-	-	-	-
比較例 7	D	80	G	20	-	-	b	390	-	-	-	-	-	-
比較例 8	E	80	F	20	-	-	b	390	-	-	-	-	-	-
比較例 9	A	80	H	20	-	-	a	390	-	-	-	-	-	-
比較例10	B	80	H	20	-	-	a	390	-	-	-	-	-	-
比較例11	C	80	H	20	-	-	a	390	-	-	-	-	-	-
比較例12	A	80	I	20	-	-	a	390	-	-	-	-	-	-
比較例13	-	-	-	-	L	22	a	800	-	-	-	-	I	3
比較例14	-	-	-	-	M	28	a	68	-	-	①	3	I	3
比較例15	-	-	-	-	N	22	a	900	-	-	①	3	I	3
比較例16	-	-	-	-	L	22	a	1100	(I)	11	-	-	-	-
比較例17	A	75	H	13	J	12	a	400	-	-	-	-	-	-
比較例18	B	80	O	20	-	-	a	400	-	-	-	-	-	-
比較例19	B	75	O	13	J	12	a	400	-	-	-	-	-	-
比較例20	A	95	F	4	-	-	a	400	-	-	-	-	-	-
比較例21	A	70	F	10	J	30	a	440	-	-	-	-	-	-

	磁性シートの特性					
	表面磁束密度 (gauss)	引張強度	曲げ特性	充填性	製品安定性	貯蔵安定性
実施例 1	330	3.6	2.0以下	○	○	○
実施例 2	330	2.9	2.5	○	○	○
実施例 3	330	3.0	3.5	○	○	○
実施例 4	330	2.7	3.5	○	○	○
実施例 5	330	3.1	3.0	○	○	○
実施例 6	330	2.8	4.0	○	○	○
実施例 7	330	2.5	3.5	○	○	○
実施例 8	300	3.0	2.0以下	○	○	○
実施例 9	600	2.5	2.0以下	○	○	○
実施例10	450	2.8	3.0	○	○	◎
実施例11	450	3.4	2.0以下	○	○	◎
実施例12	330	3.0	2.0以下	○	○	◎
実施例13	330	2.8	2.0以下	○	○	◎
実施例14	330	2.8	2.0以下	○	○	◎
実施例15	240	2.5	2.0以下	○	○	○
実施例16	600	2.5	3.0	○	○	○
実施例17	600	2.5	2.5	○	○	○
実施例18	300	3.8	2.0以下	○	○	○
実施例19	300	3.5	2.5	○	○	○
比較例 1	330	2.5	5.0	○	×	×
比較例 2	330	2.5	5.0	○	×	×
比較例 3	330	3.0	5.0	○	×	×
比較例 4	330	3.0	5.0	○	×	×
比較例 5	330	2.5	5.0	○	×	×
比較例 6	330	2.5	5.0	○	×	×
比較例 7	250	2.0	2.0	○	×	×
比較例 8	—	—	—	×	—	—
比較例 9	200	2.0	6.0	○	○	○
比較例10	200	2.0	6.0	○	○	○
比較例11	200	3.0	6.0	○	○	○
比較例12	200	3.0	8.0	×	○	○
比較例13	240	1.5	8.0	○	×	×
比較例14	250	2.0	5.0	○	×	×
比較例15	340	2.5	2.0	○	×	×
比較例16	340	3.0	2.0	○	×	×
比較例17	210	1.5	6.0	×	○	○
比較例18	210	2.5	5.0	○	○	×
比較例19	210	2.5	7.0	○	○	×
比較例20	190	1.5	2.0	×	×	×
比較例21	210	1.5	3.0	×	○	○

【0079】なお、比較例8はいずれも混練物がロールに巻きつかず、混練ができないため、プレス成型してもシート状にならず、磁気シートを得ること困難であった。比較例17、20及び21は、いずれもロールによる混練はできたが、プレス成型して得られたシートは、凹凸や表面に磁性粒子粉末の分散不良に起因する磁性粒子粉末の凝集が存在しており、引張強度が低く、磁性粒子粉末の含有量も低いものであった。

【0080】

【発明の効果】本発明に係る磁気シートは、優れた柔軟性及び機械的強度と優れた貯蔵安定性及び製品安定性と

を有しているとともに、可塑剤や滑剤の使用量が可及的に少ないにもかかわらず、磁性粒子粉末の充填性を高めることができるので装着、貼付用シート、開閉ドア用密閉材料として好適である。

【0081】本発明に係る磁気シートは、使用する結合材料が塩素系樹脂でないため磁気シートの加工中に塩化水素が発生することができないので、取り扱いが容易であり、使用済磁気シートの廃棄に際して、焼却処分してもダイオキシン等の有害物が発生することが少ないので環境にやさしいものである。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7

C 0 8 L 23/16

53/02

H 0 1 F 1/113

識別記号

F I

C 0 8 L 23/16

53/02

H 0 1 F 1/113

テーマコード(参考)

Fターム(参考) 4F071 AA12X AA15X AA20 AA20X
AA21X AA22X AA75 AA78
AB06 AB18 AD02 AE14 AE17
AF13 AF26 AF41 AH19 BC01
4J002 BB033 BB122 BB123 BB151
BB152 BP011 DA086 DA096
DA116 DE096 DE116 FB076
FD016 FD206 GC00
5E040 AA04 AB04 BB04 CA01 HB05
NN04 NN17